

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-321509

(43) 公開日 平成4年(1992)11月11日

| (51) Int.Cl. ³ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|----------|-----|--------|
| C 0 1 B 31/02 | 1 0 1 A | 7003-4G | | |
| C 0 8 G 73/00 | N T B | 9285-4 J | | |
| H 0 1 B 1/04 | | 7244-5 G | | |

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平3-92033 | (71) 出願人 | 000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 |
| (22) 出願日 | 平成3年(1991)4月23日 | (72) 発明者 | 大西 敏博 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内 |
| | | (72) 発明者 | 野口 公信 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内 |
| | | (72) 発明者 | 土居 秀二 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内 |
| | | (74) 代理人 | 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名) |

(54) 【発明の名称】 高導電性炭素系熱処理物の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ステンレス板の上に成形したフィルム状ポリアニリンを該板と共に不活性雰囲気下、900℃で焼成後、得られた焼成物を2900℃の温度で焼成することによりグラファイト化した高導電性炭素系熱処理物を製造する。

【効果】 本発明によれば電気・電子材料への応用が可能な種々の形状を有する高導電性炭素系熱処理物を得ることがでる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアニリンを不活性雰囲気下、500℃以上、3500℃以下の温度で焼成することを特徴とする高導電性炭素系熱処理物の製造方法。

【請求項2】 鉄を含有する基材上に成形したフィルム状ポリアニリンを該基材と共に不活性雰囲気下、500℃以上、2000℃以下、且つ該基材の融点より低い温度で焼成し、得られた炭素系熱処理物をさらに不活性雰囲気下、2000℃以上、3500℃以下の温度で焼成することを特徴とする高導電性炭素系熱処理物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はポリアニリンを焼成して高導電性炭素系熱処理物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、天然もしくは人工の高純度のグラファイトと電子受容体もしくは電子供与体（以下ドーパントと称する）との錯化合物が金属並みの高い電導度を示すことが発見され、炭素系材料が高導電性材料として注目されるようになってきた。この種の高導電性炭素材料はグラファイト構造が高度に発達したものであり、ドーパントとの錯化合物の形成によりさらに高導電性を発現するものである。一方、高分子の熱処理により炭化、さらにグラファイト化した高導電性炭素材料を得ようとする試みがなされている。これまで形状を保持したまま炭素化できる熱処理物としてポリ-p-フェニレンビレン（特開昭60-11215号公報）、芳香族ポリイミド（特開昭60-181129号公報）などの特定の高分子が知られている。これらの高分子は不活性雰囲気下500℃以上の熱処理で炭化し、更に不活性雰囲気下2000℃以上で熱処理するとグラファイト化が容易に進行し、3000℃の処理で 10^4 S/cmを超える高導電材料となり、しかもドーピングにより 10^5 S/cmを超える高導電性を示す。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、このように焼成により形状を保持したまま炭化でき、さらにはグラファイト化ができ、高導電性を示す高分子は特定のものに限られ、今までにあまり見出されていない。

【0004】 本発明の目的はポリアニリンを焼成して高導電性熱処理物を製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明はポリアニリンを不活性雰囲気下、500℃以上、3500℃以下の温度で焼成することを特徴とする高導電性炭素系熱処理物の製造方法を提供することにある。

【0006】 本発明において使用されるポリアニリンは、特に限定されず、公知の方法で製造することができ、製造法としては過氧化物、金属イオンや金属錯体化

合物等の酸化力を利用する化学的酸化重合法と酸性水溶液中でアニリンを電解酸化重合する方法が採用できる。

【0007】 化学的酸化重合の場合、例えば、エー・ジー・マクダミドら(A. G. MacDiarmid et al.) はモレキュラー・クリスタルス・アンド・リキッド・クリスタルズ(Mol. Cryst. Liq. Cryst.) 119巻、1~4号(1985)、パートE、173~180頁に記載されている過硫酸アンモニウム等の酸化剤によるアニリンの酸化重合が適用できる。また、本発明においてはフィルムや繊維状など有用な形態に賦形できる、可溶性のポリアニリンを生成する合成方法が好ましく、例えば、エー・ジー・マクダミド(A. G. MacDiarmid et al.) らがシンセティック・メタルズ(Synthetic Metals) 21巻(1987)、21頁で提案している方法、特開平2-220373号公報等に記載されている方法が採用でき、これらの方法によりフィルム状ポリアニリンを得ることができる。

【0008】 以下に詳しく説明すると、化学的重合によるポリアニリンの合成はアニリンの酸性溶液と酸化剤とを混合することにより行われる。用いる酸化剤は標準水素電極(NHE)に対する酸化還元電位が0.6V以上のものを用いると重合収率や特性の良好なアニリンを得ることができるので好ましい。これ以下ではアニリンが重合しない。また、あまり電位が高いとアニリンの分解が生じるのでNHEに対して2.5V以上のものは好ましくない。酸化剤の例としては、第二鉄塩、過硫酸塩、過酸化水素、重クロム酸塩などを用いることができる。具体的には、第二鉄塩としては過塩素酸第二鉄、過ヨウ素酸第二鉄、ホウフッ化第二鉄、ヘキサフルオロリン酸第二鉄、硫酸第二鉄、硝酸第二鉄、塩化第二鉄等が、過硫酸塩としては過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムが、また重クロム酸塩としては重クロム酸カリウム、重クロム酸ナトリウムが例示されるが、これらに限定されるものではない。またこれらの酸化剤のなかで過塩素酸第二鉄、過ヨウ素酸第二鉄、ホウフッ化第二鉄、ヘキサフルオロリン酸第二鉄、過硫酸アンモニウム、過酸化水素が良好な結果を与えるので特に好ましい。これらの酸化剤は単独で用いてもよいし、2種類以上混合して用いてもよい。

【0009】 種々の形態に賦形するためには、ポリアニリンは溶解性の優れたものが好ましく、このためには、用いる酸化剤の量はアニリンに対してモル数で0.1~5倍が好ましく、0.1~2倍がより好ましく、0.5~2倍が特に好ましい。これらの過酸化水素以外の酸化剤の陰イオンあるいは酸化反応後に生成する陰イオンはポリアニリンに取り込まれるが、溶解する際に除くので特に制限はない。

【0010】 一方、電気化学的な酸化重合（以下、電解酸化重合）でポリアニリンを合成するには、電解条件下で安定な酸の存在下でアニリンを電解酸化重合すれば良い。アニリンの酸性水溶液を用いて電解酸化重合する方

法として種々の方法を用いることができる。具体的には定電流法、定電位法、定電圧法、電位走査法、電位ステップ法を挙げることができるが、通電電量を制御するためには定電流法、定電位法が好ましい。

【0011】電解酸化重合における電流密度はアニリン濃度、酸濃度、重合温度によっても異なるが、通常0.001~500mA/cm²の範囲である。より好ましくは0.001~50mA/cm²、0.1~20mA/cm²の範囲が特に好ましい。定電位法、定電圧法では電流密度が前記範囲に入るように条件を選べばよい。

例えば、定電位法の場合は0.8V vs Ag/AgCl~10V vs Ag/AgClが好ましく、0.8V vs Ag/AgCl~2.0V vs Ag/AgClが特に好ましい。

【0012】前記の両ポリアニリン合成法で用いられる酸としては、アニリンの化学酸化重合や電解酸化重合で安定であり、アニリンと塩を形成し、アニリンを水溶液中に溶解させるものであればいずれの酸でもよい。具体的には過塩素酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過ヨウ素酸、硫酸、塩酸、硝酸、p-トルエン

スルホン酸、メタンスルホン酸等が例示されるが、過塩素酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロリン酸、過ヨウ素酸が良好な結果を与えるので好ましい。

【0013】これらの酸は用いるアニリンの当量以上使用すればよく、その濃度は通常0.1規定以上で用いればよい。反応に用いるアニリン濃度には特に限定はない。上限は、通常酸性溶液中に溶解する濃度であるが、反応によりアニリンは酸化されてポリアニリンとして析出するため、溶解濃度以上用いても反応中に溶解し、反応するために特に問題はない。下限も特に限定はないが、あまり低濃度では効率的でないので通常は0.1モル/l以上で用いるのが好ましい。使用されるアニリンの純度は特に限定されないが、95%以上のものが好ましい。

【0014】本発明において、反応はアニリンを含む酸性溶液、またはアニリン塩のスラリーを含む液を、化学酸化重合では酸化剤をそのまま、あるいは酸化剤を含む溶液を加えて攪拌すればよく、一方、電解酸化重合では上記の液を一对の電極を有する電解槽に投入し、通電すればよい。

【0015】ポリアニリンを合成する反応温度、反応時間には特に制限はなく、アニリンを含む溶液の凝固点以上沸点以下で可能であるが、溶解性の高いポリアニリンを得るためには好ましくは50℃以下、より好ましくは40℃以下で反応するのがよい。反応時間は特に制限されず、用いる酸化剤や通電電量を考慮して適宜決めることができるが、一般には5分から100時間の範囲であり、より好ましくは10分から50時間の範囲である。

【0016】通常、重合後のポリアニリンは、反応に用いた酸化剤、あるいは酸から由来する陰イオンがドーブ

された状態、すなわち、陰イオンを取り込んでいる。炭化を効率よく行うために、熱処理前に脱ドーブ、すなわち陰イオンを取り除くことが好ましく、その方法としては、ポリアニリン骨格と反応しないアルカリ性化合物を接触させればよく、用いるアルカリ性化合物としては、重合で得たポリアニリンを投入後に、溶液のpHが11以上になるようなものであれば特に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、ヒドラジンなどが例示される。これらは好ましくは水溶液の形で用いられる。

【0017】脱ドーブしたポリアニリンは溶媒に溶解し、フィルム化することができる。ポリアニリンの溶媒としては、ポリアニリンを十分に溶解させることのできるものであれば、特に制限はなく、具体的にはN、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が例示されるが、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンが好ましい。

【0018】本発明において、ポリアニリンから高導電性炭素系熱処理物が得られるが、一度炭素系熱処理物とした後では、成形が困難であるので、ポリアニリンの段階でフィルム等に成形する方が実用的である。

【0019】本発明において、用いるポリアニリンの形態は粉末、シート状、フィルム状、繊維状、その他の形状物等、特に制限はないが、高導電性材料として利用する観点からフィルム状、繊維状のものが好ましい。フィルム状や繊維状のポリアニリンを得る方法としては特に限定されないが、ポリアニリン溶液をフィルム化や紡糸する方法が好ましい。溶解時にポリアニリンが完全に溶解せず不溶分がある場合には、それを分離しても、分離しなくても良い。このとき、溶解したポリアニリンの濃度はフィルム成形時に形状を保つか紡糸するのに十分な粘度を持つような範囲であればよく、ポリアニリンの合成法と溶媒の種類にもよるので適宜決めればよいが、通常は1~20重量%、好ましくは2~15重量%、より好ましくは3~10重量%である。得られた溶液からフィルム化する方法としては、特に限定はないが、用いた溶媒に不溶な基材上に塗布する方法の他、スピンコート法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法などが用いられる。例えば、鉄板、ステンレス板、ガラス板、テフロン板、ポリエチレンテレフタレート(PET)シートなどを基材としてその上にポリアニリン溶液を流延し、続いて、不活性雰囲気下で加熱あるいは真空乾燥して溶媒を除くことにより、ポリアニリンフィルムが得られる。また、紡糸は乾式あるいは湿式で行うことにより、ポリアニリン繊維状物が得られる。ポリアニリンフィルムの厚みは特に限定されないが、通

常0.1~50 μ m、より好ましくは1~30 μ mである。繊維状も同様に径が50 μ m以下のものが好ましい。

【0020】次いで、種々の形状に賦形化されたポリアニリンを不活性雰囲気下で焼成すれば高導電性炭素系熱処理物となる。また、上記のポリアニリンの繊維状物、フィルム状物は配向処理、より好ましくは面配向処理の施されたフィルム状物がよく、実質的に二軸延伸処理が行われたフィルム状物が好ましい。

【0021】本発明において焼成温度は500℃以上、3500℃以下、好ましくは700℃以上、3300℃以下である。特にグラファイト化には2000℃以上、3300℃処理が好ましい。500℃未満ではポリアニリンの炭化が余り進行せず、一方、3500℃を越えると炭素の蒸発がみられ、また焼成のエネルギー効率が悪くなり経済的でない。処理時間は特に限定されないが、熱処理温度を考慮してポリアニリンの炭化、グラファイト化が十分達成されるように適宜選択するのが好ましく、通常は5分~10時間が例示されるが、5分から2時間が工業的には好ましい。

【0022】ポリアニリンはそのまま焼成に供することもできるが、2000℃以上の温度での焼成では、この前に低い温度で予め焼成（以下前処理と称する）を行ってもよい。前処理はポリアニリンを不活性雰囲気下、500~2000℃、より好ましくは700~1500℃の温度で行われる。また、鉄を含有する基材上にフィルム状にキャストしたポリアニリンを該基材と共に不活性雰囲気下、500℃~2000℃、好ましくは500~1500℃、より好ましくは700~1500℃の温度で、且つ基板の融点より低い温度で前処理したものは2000℃以上の温度での焼成によるグラファイト化が容易に進行し、より導電性の高い炭素系熱処理物が得られるので好ましい。鉄を含有する基材としては、例えば、鉄板、ステンレス板（SUS201、304、440、630など）等、融点が1000℃程度以上の耐熱性のあるものが好ましい。

【0023】前処理においてはポリアニリンを前処理の温度に昇温する際、該高分子が分解し始める温度以上、例えば約500℃以上においては1℃/分以上、好ましくは5℃/分以上の速い速度で前処理の温度にまで昇温するのが好ましく、1℃/分未満の昇温速度では焼成物の発泡の原因となる傾向がある。

【0024】上記の不活性雰囲気としては窒素、アルゴン、ヘリウム等の単独または混合ガス雰囲気や真空中が例示される。好ましくは1500℃以下では窒素あるいは真空であり、1500℃以上ではアルゴンガスである。

【0025】本発明において得られた炭素系熱処理物は、それ自身も10S/cm以上の高導電度を有するが、電子受容体もしくは電子供与体によるドーピング処

理により、導電度がさらに向上し、10³~10⁵S/cmまたはそれ以上に達する。

【0026】ドーパントについては特に限定されないが、従来グラファイトあるいはポリアセチレン、ポリピロールなどの共役系高分子において高導電性を与えることが見い出されている化合物を効果的に用いることができる。

【0027】そのドーピングの方法は、公知の方法、すなわちドーパントと直接気相もしくは液相で接触させる方法、電気化学的方法、イオンインプランテーション等を実施することができる。

【0028】具体的には電子受容体としてはハロゲン化合物：臭素等、ルイス酸類：三塩化鉄、五フッ化砒素、五フッ化アンチモン、三フッ化ホウ素、三酸化硫黄、三塩化アルミ、五塩化アンチモン等、プロトン酸類：硝酸、硫酸、クロルスルホン酸等、電子供与体としては、アルカリ金属類：リチウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等、アルカリ土類金属類：カルシウム、ストロンチウム、バリウム等、その他希土類金属：サマリウム、ユーロピウム、イッテルビウム、金属アミド類：カリウムアミド、カルシウムアミド等が例示される。ドーピング量は特に制限はないが、通常好ましい含有量は熱処理物の重量当り0.1~150%、特に好ましくは10~100%程度である。

【0029】

【実施例】以下本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0030】参考例1

（可溶性ポリアニリンの合成）0.015モルのアニリンを1規定の過塩素酸水溶液30mlに溶解させた。これに0.015モルの過硫酸アンモニウムを20mlの1規定過塩素酸水溶液に溶かしたものをゆっくりと滴下し、氷冷下1時間反応させた。生成した沈澱を濾過して水洗した。この沈澱を1規定水酸化ナトリウム水溶液に添加して陰イオンを除く処理（脱ドーピング）を行った。処理後、未反応の水酸化ナトリウムを取り除くために十分に水洗、メタノール洗浄した。処理されたポリアニリンを減圧乾燥機に入れ、60℃で6時間真空乾燥して粉末状ポリアニリンを得た。このポリアニリンは、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン（DMI）やN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に対して可溶性であった。

【0031】実施例1

参考例1で得たポリアニリンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解（濃度約5重量%）した後、厚み20 μ mのSUS304基板上にキャストし、減圧下80℃で乾燥し、続いて200℃で2時間熱処理したものを、基板と共に2cm×2cmに切り取り、横型環状電気炉でアルゴンガスの雰囲気中、350℃で2時間熱処理した後、約20℃/分の昇温速度で900℃まで昇温し、0.5時

7

間前焼成を行った。室温まで冷却後、炭化したフィルムだけを黒鉛発熱体タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気中で室温から2900℃まで3時間かけて昇温し、2900℃に30分間保ち、焼成を行った。得られた焼成物は厚みが約12 μm のフィルムであり、表面は金属光沢をしていた。このフィルムをアルゴンレーザー（波長514.5nm）を光源として日本分光（株）製R-800型ラマン分光光度計を用いてラマンスペクトルを測定した。このフィルムのラマンスペクトルには1590 cm^{-1} にグラファイト構造による散乱が強く現れていた。得られた焼成フィルムの電気伝導度を常法の四端子法により測定したところ、 $4.7 \times 10^3 \text{ S/cm}$ であった。これに発煙硝酸を用いて10分間ドーピングすると $8.9 \times 10^4 \text{ S/cm}$ の電気伝導度を示した。

【0032】実施例2

実施例1と同様に焼成して厚みが約7 μm のフィルムを得た。この焼成フィルムの電気伝導度は $1.1 \times 10^4 \text{ S/cm}$ であった。実施例1と同様にこれに硝酸をドーピングすると $1.0 \times 10^5 \text{ S/cm}$ の電気伝導度を示した。

【0033】実施例3

実施例1で得られた熱処理フィルムに発煙硫酸を常法により気相で1時間ドーピングすると $8.0 \times 10^4 \text{ S/cm}$ の電気伝導度を示した。

8

cmの電気伝導度を示した。

【0034】実施例4

参考例1で得たポリアニリンをN-メチル-2-ピロリドン（濃度約5重量%）に溶解した後、ガラス板上にキャストし、減圧下80℃で乾燥し、ポリアニリンフィルムを得た。これをガラス板から剥離して、4cm×2cmに切り取り、横型環状電気炉でアルゴンガスの雰囲気中、約20℃/分の昇温速度で900℃まで昇温し、0.5時間前焼成を行った。得られた熱処理物は厚みが約5 μm のフィルムであり、表面は金属光沢をしていた。電気伝導度は $6.2 \times 10^5 \text{ S/cm}$ であった。

【0035】実施例5

実施例4で得た熱処理フィルムを、黒鉛発熱体タンマン炉を用いて、アルゴンガス雰囲気中で室温から2900℃まで3時間かけて昇温し、2900℃に30分間保ち、焼成を行った。得られた焼成物は厚みが約12 μm のフィルムであり、表面は金属光沢をしていた。フィルムの電気伝導度は $2.5 \times 10^5 \text{ S/cm}$ であった。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば高導電性炭素系熱処理物を得ることができ、また本発明により電気・電子材料への応用が可能な種々の形状を有する高導電性炭素系熱処理物を提供することができる。